

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3543802 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 35 43 802.9
㉔ Anmeldetag: 12. 12. 85
㉕ Offenlegungstag: 19. 6. 87

⑤① Int. Cl. 4:
C23D 5/00
B 01 J 19/02
C 23 C 4/10
C 23 C 30/00
F 01 D 5/28

DE 3543802 A1

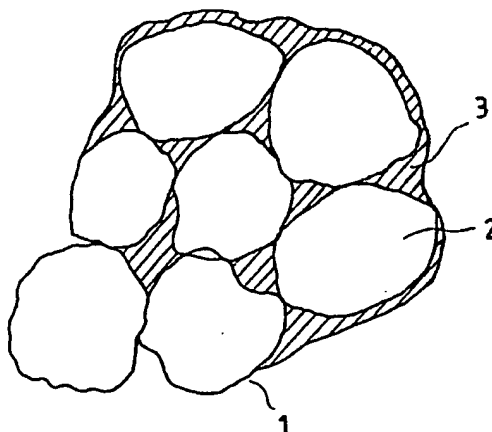
30.12.85
Schönberg

⑦① Anmelder:
Brown, Boveri & Cie AG, 6800 Mannheim, DE

⑦② Erfinder:
Rohr, Franz Josef, Dr., 6941 Abtsteinach, DE; Chu,
Wing Fong, Dipl.-Chem. Dr., 6906 Leimen, DE

⑤④ Hochtemperatur-Schutzschicht und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochtemperatur-Schutzschicht (14) auf der Basis eines keramischen Materials, die zum Schutz von Bauelementen aus Superlegierungen bestimmt ist. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das keramische Material so zu stabilisieren und so zu schützen, daß es durch die Einwirkungen korrosiver Stoffe, die in heißen Gasen enthalten sind, nicht zerstört werden kann. Erfindungsgemäß wird als keramisches Basismaterial Zirkoniumoxid verwendet, das mit Hilfe von Yttrium- oder Magnesiumoxid stabilisiert wird. Zur Bildung einer korrosionsbeständigen Umhüllung um die stabilisierten Zirkoniumoxidkristalle wird das Basismaterial zusammen mit dem stabilisierenden Material und dem korrosionsbeständigen Material in Form von Siliziumoxid, Zirkoniumsilikat, Aluminiumsilikat, Alphaaluminiumoxid oder Aluminiumtitanat gemischt, gemahlen und bei einer vorgebbaren Temperatur gesintert.



DE 3543802 A1

Patentansprüche

1. Hochtemperatur-Schutzschicht aus einem keramischen Material, insbesondere für Bauteile aus Superlegierungen, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Oxid eines Metalls der 4. Nebengruppe des Periodensystems der chemischen Elemente mit wenigstens einem weiteren Oxid eines Metalls stabilisiert und von mindestens einem keramischen Material wenigstens bereichsweise korrosionsbeständig umhüllt ist.
2. Hochtemperatur-Schutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxid eines Metalls der 4. Nebengruppe Zirkoniumoxid ist.
3. Hochtemperatur-Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das stabilisierende Material ein Oxid der seltenen Erdmetalle, insbesondere des Yttriums, des Dysprosiums oder des Gadoliniums bzw. der Erdalkalimetalle, insbesondere des Magnesiums ist, und daß das korrosionsbeständige keramische Material Siliziumoxid, Zirkoniumsilikat, Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat, Aluminiumtitanat oder ein Gemisch hiervon ist.
4. Verfahren zur Herstellung der Hochtemperatur-Schutzschicht, insbesondere nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Oxid eines Metalls der 4. Nebengruppe des Periodensystems der chemischen Elemente mit einem stabilisierenden Metalloxid und einem korrosionsbeständigen keramischen Material gemischt, gemahlen und anschließend bei einer vorgebbaren Temperatur gesintert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Zirkoniumoxid mit dem stabilisierenden und dem korrosionsbeständigen Material nach dem Mischen und Mahlen bei einer Temperatur zwischen 1450°C und 1500°C gesintert wird.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Zirkoniumoxid zur Bildung von stabilisierten Zirkoniumoxidkristallen mit Yttriumoxid oder Magnesiumoxid und zur Bildung einer korrosionsbeständigen Umhüllung um die stabilisierten Kristalle mit Siliziumoxid, Zirkoniumsilikat, Aluminiumsilikat, Alphaaluminiumoxid oder Aluminiumtitanat gemischt, gemahlen und bei einer Temperatur zwischen 1450°C und 1500°C gesintert wird.
7. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Zirkoniumoxid durch Dysprosi-umoxid oder Gadoliniumoxid stabilisiert wird.
8. Verwendung der Hochtemperatur-Schutzschicht auf Bauelementen (11) aus einer Superlegierung, auf deren Grundkörper (10) vor dem Auftragen der Hochtemperatur-Schutzschicht (14) eine Haft-
zwischen-schicht (13) aus M_1CrAlM_2 aufgetragen wird, und daß M_1 stellvertretend für Nickel, Kobalt oder eine Nickel-Kobalt-Verbindung und M_2 für Yttrium oder eine Yttrium-Silizium-Verbindung steht.

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochtemperatur-Schutzschicht aus einem keramischen Material gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1, sowie auf ein Verfahren zur Herstellung derselben.

Aus der Informationsschrift "Metall 36 (1982), Teil I, Seite 882 ff. sowie Teil II, Seite 1882 ff." sind oxidations-

beständige Bauelemente für Heißgasturbinen und Strahltriebwerke bekannt, die eine keramische Schutzschicht aufweisen, welche mittels Flamm- oder Plasmaspritzen auf die metallischen Bauelemente aufgetragen sind. Durch das Aufbringen dieser Schutzschichten werden die metallischen Bauelemente gegen korrodierende Einflüsse bei hohen Temperaturen geschützt. Der Schutz besteht in der Herabsetzung von unerwünschten chemischen Angriffen auf das Bauelement und/oder in der Absenkung der Temperatur im Oberflächenbereich des Bauelementes gegenüber der Temperatur an der Oberfläche der Schutzschicht.

Bei diesem Flamm- oder Plasmaspritzen werden teilgeschmolzene bzw. weitgehend verflüssigte Keramikpartikel auf die Oberfläche des zu schützenden Bauelementes aufgespritzt. Versuche solche Hochtemperatur-Schutzschichten aus Zirkoniumoxid herzustellen, scheiterten bisher an der Tatsache, daß dieses Keramikmaterial stabilisiert werden muß. Hierfür wird Yttriumoxid oder Magnesiumoxid verwendet. Diese Materialien haben jedoch die Eigenschaft, daß sie mit Vanadiumpentoxid reagieren, das in heißen Gasen enthalten ist, mit denen Gasturbinen beaufschlagt werden. Hierdurch kommt es zu einer Entstabilisierung der kubischen Phase des Zirkoniumoxids. Dabei wird das mittels Plasmaspritzen aufgetragene keramische Material, insbesondere die so gebildete Schutzschicht von dem Bauteil abgelöst, und dieses der direkten Korrosionseinwirkung der heißen Gase ausgesetzt.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer Hochtemperatur-Schutzschicht sowie eine solche Hochtemperatur-Schutzschicht aus keramischem Material aufzuzeigen, die besonders widerstandsfähig gegenüber korrosiven Bestandteilen von heißen Gasen ist, und die zudem auf der Oberfläche von metallischen Bauelementen besonders gut und beständig haftet.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst.

Ein Verfahren zur Herstellung der Schutzschicht ist in Patentanspruch 4 offenbart.

Die erfindungsgemäße Hochtemperatur-Schutzschicht weist die geforderte mechanische Stabilität auf. Sie besitzt auch die notwendige Thermoschockfestigkeit sowie die erforderliche Korrosionsbeständigkeit. Die Stabilisierung des Zirkoniumoxids erfolgt durch ein Metalloxid, insbesondere durch Yttriumoxid oder Magnesiumoxid. Durch die Zugabe eines keramischen Materials in Form von Siliziumoxid, Aluminiumoxid, eines Aluminiumsilikats, eines Zirkoniumsilikats oder eines Aluminiumtitanats bzw. eines Gemisches hiervon wird um das mit Yttriumoxid bzw. Magnesiumoxid stabilisierte Zirkoniumoxid eine dauerhafte Schutzschicht gebildet, die nicht durch die korrosiven Einwirkungen, insbesondere durch chemische Reaktionen mit Bestandteilen der heißen Gase abgetragen werden kann.

Für die Herstellung der Hochtemperatur-Schutzschicht wird Zirkoniumoxid mit einem stabilisierenden keramischen Material in Form eines Metalloxids, vorzugsweise Yttriumoxid oder Magnesiumoxid sowie einem zweiten, eine Schutzschicht bildenden keramischen Material gemischt, gemahlen und anschließend bei einer Temperatur von 1500°C gesintert. Die hierbei gebildeten Teilchen eines Pulvers enthalten in ihrem Kern eine Zirkoniumoxid-Yttriumoxid-Verbindung bzw. eine Zirkoniumoxid-Magnesiumoxid-Verbindung, die mindestens bereichsweise von einer schützenden Hülle, beste-

hend aus Siliziumoxid, Aluminiumoxid, einem Aluminiumsilikat, einem Zirkoniumsilikat einem Aluminiumtitanat oder aus einem Gemisch dieser Materialien besteht. Das so gebildete Pulver wird mittels Plasmaspritzen oder Flamm-spritzen auf die Grundkörper metallischer Bauelemente aufgetragen. Vorzugsweise wird auf den Grundkörper dieser Bauelemente zuerst eine Haftzweischicht bestehend aus M_1CrAlM_2 aufgetragen. Dabei steht M_1 stellvertretend für Nickel, Kobalt, Nickel/Kobalt und M_2 für Yttrium, Yttrium/Silizium oder ein Material mit ähnlichen Eigenschaften.

Weitere erfindungswesentliche Merkmale sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Zeichnungen näher erläutert.

Es zeigen:

Fig. 1: Ein Teilchen des nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten der Hochtemperatur-Schutzschicht bildenden Pulvers,

Fig. 2: das Bauelement einer Gasturbine.

Fig. 1 zeigt ein Teilchen des Pulvers, das für die Herstellung der Hochtemperatur-Schutzschicht verwendet wird. Zur Ausbildung solcher Teilchen wird insbesondere Zirkoniumoxid mit einem stabilisierenden keramischen Material und einem korrosionsbeständigen keramischen Material gemischt. Als stabilisierendes keramisches Material kommen die Oxide der seltenen Erdmetalle in Frage. Vorzugsweise sind hierfür Yttriumoxid, Dysprosiumoxid sowie Gadoliniumoxid geeignet. Die Oxide der Erdalkalimetalle sind ebenfalls als stabilisierende keramische Materialien verwendbar. Vorzugsweise wird bei Verwendung eines Erdalkalimetalloxids Magnesiumoxid verwendet. Bei dem hier dargestellten Ausführungsbeispiel bestehen die den Kern des Teilchens 1 bildenden Partikel 2 aus Zirkoniumoxid, das mit Yttriumoxid stabilisiert ist. Diese Partikel 2 werden von einer Korrosionsschutzschicht 3 umgeben, welche durch Abscheiden von Zirkoniumsilikat, Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Aluminiumsilikat, einem Aluminiumtitanat oder einem Gemisch aus diesen Verbindungen gebildet wird. Zur Herstellung der das Pulver der Hochtemperatur-Schutzschicht bildenden Teilchen 1 wird Zirkoniumoxid mit dem oben beschriebenen stabilisierenden Metalloxid mit keramischen Eigenschaften und dem oben ebenfalls erläuterten korrosionsbeständigen Werkstoff gemischt, gemahlen und bei einer Temperatur von etwa 1500°C gesintert. Das dabei gebildete pulverförmige Material weist Teilchen auf, welche die in Fig. 1 dargestellte Struktur besitzen. Mit welchen Mol-%en das Zirkoniumoxid mit dem stabilisierenden Material und dem korrosionsbeständigen keramischen Material zu mischen ist, kann nachfolgender Tabelle entnommen werden. In der Tabelle steht A stellvertretend für die seltenen Erdmetalle, insbesondere für Yttrium, Dysprosium und Gadolinium. B steht stellvertretend für die Erdalkalimetalle, insbesondere Magnesium.

Grundmaterial Mol.-%	Stabilisatoroxid Mol.-%	Korrosionsschutz-Zusatz Mol.-%
5 93—62 ZrO ₂	2—8 A ₂ O ₃	5—30 SiO ₂
92—55 ZrO ₂	3—15 BO	5—30 SiO ₂
93—42 ZrO ₂	2—8 A ₂ O ₃	5—50 ZrSiO ₄
92—40 ZrO ₂	3—10 BO	5—50 ZrSiO ₄
97—82 ZrO ₂	2—8 A ₂ O ₃	1—10 Al ₂ O ₃
10 96—75 ZrO ₂	3—15 BO	1—10 Al ₂ O ₃
93—62 ZrO ₂	2—8 A ₂ O ₃	2/3—12/18 SiO ₂ /Al ₂ O ₃
92—55 ZrO ₂	3—15 BO	2/3—12/18 SiO ₂ /Al ₂ O ₃
93—62 ZrO ₂	2—8 A ₂ O ₃	3/2—18/12 Al ₂ O ₃ /TiO ₂
92—55 ZrO ₂	3—15 BO	3/2—18/12 Al ₂ O ₃ /TiO ₂

15

Während des Sinterprozesses werden durch Festkörperreaktionen stabilisiertes ZrO₂ (Y₂O₃) bzw. ZrO₂ (MgO) und unstabilisiertes monoklines oder tetragonales Zirkoniumoxid sowie Zirkoniumsilikat aus Zirkoniumoxid und Siliziumoxid oder Quarz, und/oder Alphaaluminiumoxid und/oder Aluminiumsilikat aus Siliziumoxid und Aluminiumoxid, gebildet. Die sich bildenden Reaktionsprodukte Zirkoniumsilikat, Siliziumoxid, Alphaaluminiumoxid und Aluminiumsilikat reagieren nur wenig oder überhaupt nicht mit dem durch Yttriumoxid oder Magnesiumoxid stabilisierten bzw. dem unstabilisierten Zirkoniumoxid. Sie werden vielmehr in einer selbständigen Phase bevorzugt an den Korngrenzen der stabilisierten Zirkoniumoxidkristalle, insbesondere den Kristallen der Zirkoniumoxid-Yttriumoxid-Verbindungen, abgeschieden. Durch ein geeignetes Sinterverfahren kann, wie in Fig. 1 dargestellt, eine weitgehende Umhüllung der stabilisierten Zirkoniumoxidkristalle durch diese Reaktionsprodukte erreicht werden. Die umhüllenden Reaktionsstoffe sind gegenüber Heißgaskorrosionen, wie sie durch Vanadiumpendoxid und Alkalisulfat hervorgerufen werden, beständig. Durch die umhüllenden Reaktionsprodukte wird das nicht korrosionsbeständige stabilisierte Zirkoniumoxid vor dem Angriff durch Vanadiumpendoxid und Alkalisulfat geschützt und damit die Langzeitbeständigkeit dieser keramischen Hochtemperatur-Schutzschicht, insbesondere in korrosiven heißen Gasen verbessert. Bei der Verwendung von Dysprosium oder Gadoliniumoxid als stabilisierendes keramisches Material besteht zwar die Gefahr, daß diese Materialien mit Vanadiumpendoxid und Alkalisulfat reagieren. Sie sind jedoch im Vergleich zu Yttriumoxid und Magnesiumoxid thermodynamisch stabiler, so daß zusammen mit einer oben beschriebenen Umhüllung um die stabilisierten Zirkoniumoxidkristalle eine weitere Verbesserung der Korrosionsfestigkeit der Hochtemperatur-Schutzschicht erreicht werden kann.

55

Fig. 2 zeigt das Bauteil 11 einer Gasturbine. Dieses Bauteil 11 wird kontinuierlich von heißen Gasen beaufschlagt, die u.a. Vanadiumpendoxid und Alkalisulfat enthalten. Zum Schutz gegen korrosive Einwirkungen ist das Bauteil 11 mit der erfindungsgemäßen Hochtemperatur-Schutzschicht 14 überzogen. Der Grundkörper 10 des Bauelementes 11 besteht aus einem austenitischen Werkstoff. Auf die gereinigte Oberfläche des Grundkörpers 10 wird zunächst eine Haftzweischicht 13 aus einer Legierung mit der Zusammensetzung M_1CrAlM_2 aufgetragen. M_1 steht stellvertretend für Nickel, Kobalt oder eine Nickel-Kobalt-Verbindung, während M_2 für Yttrium oder eine Yttrium-Silizium-Verbindung steht. Diese Legierung wird mittels Plasmaspritzen auf den Grundkörper 10 aufgetragen. Im An-

60

65

schluß daran wird das pulverförmige keramische Material, welches die Hochtemperatur-Schutzschicht bildet, ebenfalls mit Hilfe eines Plasmaspritzverfahrens auf den Grundkörper 10 des Bauelementes 11 aufgebracht. Das verwendete Pulver weist einen Korndurchmesser von etwa 25 bis 63 μm auf. Vorzugsweise weist die plasma-gespritzte keramische Hochtemperatur-Schutzschicht 14 eine Dicke von 100 bis 400 μm auf.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

10 12 87

Nummer: 35 43 802
Int. Cl.⁴: C 23 D 5/00
Anmeldetag: 12. Dezember 1985
Offenlegungstag: 19. Juni 1987

354380

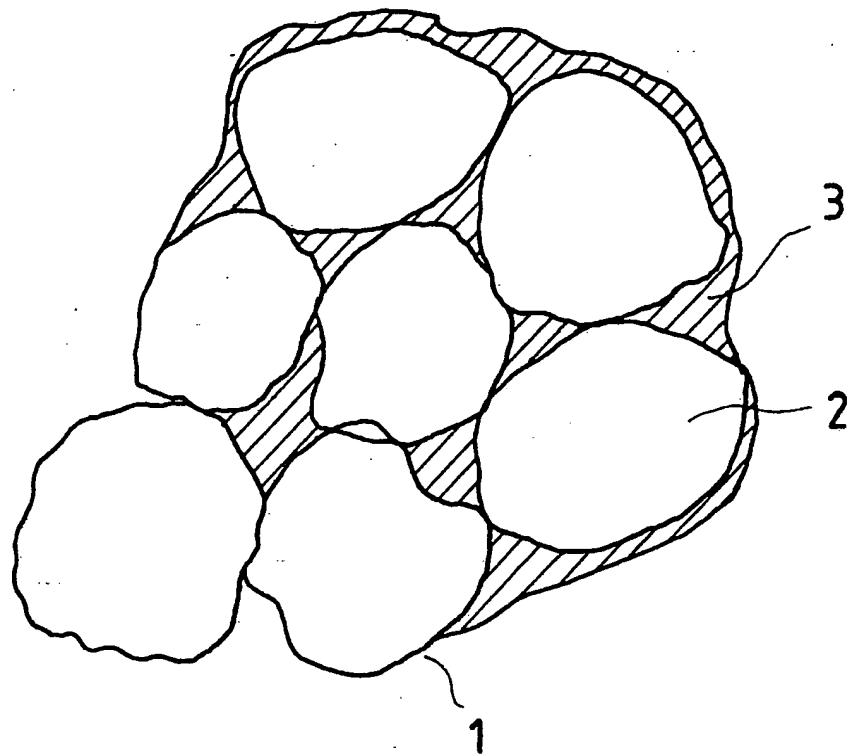


Fig.1

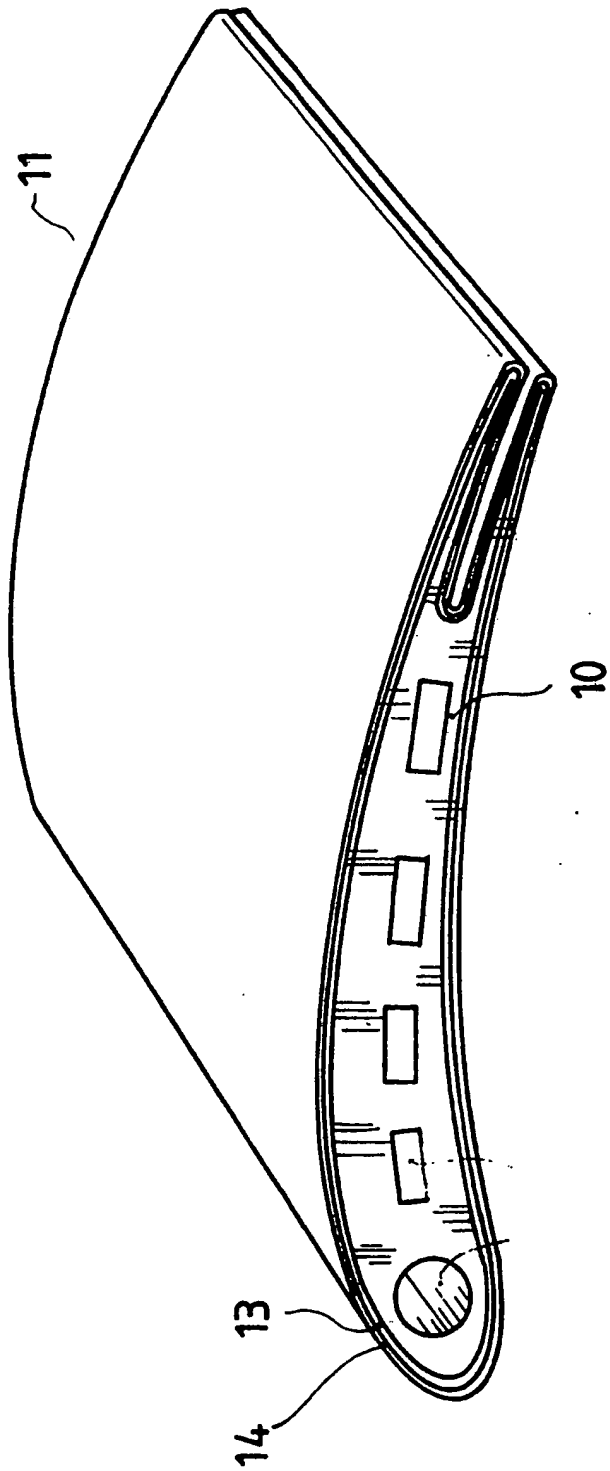


Fig. 2